

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-189041

(43)Date of publication of application : 21.07.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
// C07C309/65

(21)Application number : 08-345216

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 25.12.1996

(72)Inventor : SHIMA KUNIHISA  
YASUKAWA SHIGEKI  
MORI SHOICHIRO

## (54) ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery electrolyte having the capability of keeping the decomposition of a carbon negative electrode at a low level, in relation to the progress of charging and discharging cycles, and ensuring the freedom of a recycling characteristic from deterioration by containing the prescribed amount of an alkane sulfonic acid anhydride, together with lithium salt as solute and an organic solvent used for the dissolution thereof.

SOLUTION: Regarding a lithium secondary battery electrolyte containing lithium salt as solute, the alkane sulfonic acid anhydride expressed by the formula where R1 and R2 are an alkyl group having carbons between 1 and 6, and an organic solvent for dissolving the lithium salt, the concentration of alkane sulfonic acid anhydride such as methane sulfonic acid anhydride in the electrolyte is taken at a value between 0.1wt.% and 50wt.%, or more preferably approximately between 0.3wt.% and 10wt.%. The alkane sulfonic acid anhydride reacts with a carbon electrode and forms a coat of high lithium ion transmission, thereby restricting the decomposition of the electrolyte. Also, LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub> or the like is used as the lithium salt, and ethylene carbonate, γ-butyl lactone or the like is used as the organic solvent.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3760539

[Date of registration] 20.01.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-189041<sup>✓</sup>

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月21日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

// C 0 7 C 309/65

C 0 7 C 309/65

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平8-345216

(22) 出願日

平成8年(1996)12月25日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 島 邦久

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 安川 榮起

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 森 彰一郎

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電解液

(57) 【要約】

【課題】 充放電サイクルの進行にともなう炭素負極上の分解が少ないリチウム二次電池用電解液の提供。

【解決手段】 溶質としてのリチウム塩、式 (I) で示されるアルカンスルホン酸無水物

【化1】



(I)

〔式中のR<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> は各々独立して炭素数1～6のアルキル基を表す。〕および前記リチウム塩を溶解する有機溶媒を含有するリチウム二次電池用電解液であって、前記アルカンスルホン酸無水物は、電解液中0.1～50重量%の濃度で含有されることを特徴とするリチウム二次電解液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 溶質としてのリチウム塩、式 (I) で示されるアルカンスルホン酸無水物

## 【化 1】



(I)

〔式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は各々独立して炭素数 1~6 のアルキル基を表す。〕および前記リチウム塩を溶解する有機溶媒を含有するリチウム二次電池用電解液であって、前記アルカンスルホン酸無水物は、電解液中 0.1~50 重量%の濃度で含有されることを特徴とするリチウム二次電解液。

【請求項 2】 アルカンスルホン酸無水物が、メタンスルホン酸無水物である請求項 1 記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 3】 リチウム塩が、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $CF_3SO_3Li$ 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$  および  $LiAsF_6$  より選ばれた化合物である請求項 1 記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 4】 有機溶媒が、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタンおよび 1,2-ジエトキシエタンから選ばれたものである請求項 1 記載のリチウム二次電池用電解液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池の電解液に関するものである。特にリチウム二次電池用有機溶媒電解液のサイクル特性の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化、携帯化にともない、高エネルギー密度の電池の開発が求められている。その有力候補として、コークス、黒鉛等の炭素材料が、デンドライト状の電析リチウムの成長による内部短絡の危険性がないため、以前から提案されていた金属リチウム負極を用いたリチウム二次電池に変わる新しい負極材料として注目されている。

## 【0003】

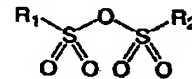
【発明が解決しようとする課題】 しかし、このような炭素材料を負極に用いた場合でも、充放電サイクルの進行とともに炭素負極上で有機溶媒電解液が分解して電池容量が次第に低下するという問題があった。また、炭素材料の黒鉛化度が高くなると、容量が大きくなる反面、有機溶媒電解液を分解しやすくなり、サイクル特性が悪くなるという傾向がある。本発明は、充放電サイクルの進行にともなう炭素負極上の分解が少ないリチウム二次電

池用電解液を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、溶質としてのリチウム塩、式 (I) で示されるアルカンスルホン酸無水物、

## 【化 2】



(I)

〔式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は各々独立して炭素数 1~6 のアルキル基を表す。〕および前記リチウム塩を溶解する有機溶媒を含有するリチウム二次電池用電解液であって、前記アルカンスルホン酸無水物は、電解液中 0.1~50 重量%の濃度で含有されるリチウム二次電解液を提供するものである。

## 【0005】

【作用】 本発明において、リチウム二次電池用電解液はアルカンスルホン酸無水物を含有しており、このアルカンスルホン酸無水物が炭素電極と反応して、リチウムイオン透過性の高い皮膜を炭素電極表面に形成し、この皮膜が電解液の分解を抑制する。

## 【0006】

## 【発明の実施の形態】

リチウム塩：溶質としてのリチウム塩としては、従来リチウム二次電池用電解液の溶質として使用されているものが使用できる。例えば  $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $CF_3SO_3Li$ 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、 $LiAsF_6$  などである。溶質は、有機溶媒に溶解される。電解液中の溶質の濃度は、0.5~1.5M (モル/リットル) である。

【0007】 有機溶媒：溶質を溶解する有機溶媒としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどから選ばれたものを単一溶媒として、あるいは複数の混合溶媒として用いる。有機溶媒は電解液中、18~96 重量%用いられる。

【0008】 アルカンスルホン酸無水物：アルカンスルホン酸無水物としては、メタンスルホン酸無水物、エタンスルホン酸無水物、プロパンスルホン酸無水物、ブタンスルホン酸無水物、ペンタンスルホン酸無水物、ヘキサンスルホン酸無水物が例示される。本発明において、アルカンスルホン酸無水物の含有量はリチウム二次電池用電解液中 0.1~50 重量%、好ましくは 0.3~10 重量%である。同濃度が 0.1 重量%未満の場合は、十分な厚さの皮膜が炭素電極表面に形成されないため、炭素電極表面上における電解液の分解を抑制できず、サイクル特性が十分に改善できないためである。一方、同

## 3

濃度が50重量%を越えた場合は、皮膜が厚くなりすぎてリチウムイオン透過性が悪くなる故に、極板の反応抵抗が増大し、サイクル特性が低下する。このアルカンスルホン酸無水物と有機溶媒の合せた使用量は、電解液中68～96重量%であるのが好ましい。

【0009】リチウム二次電池：図1は、後述する実施例及び比較例において作製した炭素電極を正極とするリチウム二次電池（コイン型；直径20mm、厚さ1.6mm）の断面図である。このコイン型セルは、ステンレス製ケース1、ステンレス製封口板2、天然黒鉛を同シートに敷いた正極3、金属リチウムシートの負極4、有機溶媒電解液に浸された多孔性ポリプロピレンフィルムのセパレータ5、絶縁ガスケット6とから構成されている。

【0010】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

## 実施例1

図1に示すコイン型セル（リチウム二次電池）を作製した。ここで電解液は、炭酸エチレン（EC）22.9gと炭酸プロピレン（PC）21.0gを体積比5：5で混合した混合溶媒にLiPF<sub>6</sub> 5.6gを電解質として溶解させ、さらにメタンスルホン酸無水物を0.5g含有させた。電解液中のLiPF<sub>6</sub>の濃度は1.0M（モル／リットル）で、メタンスルホン酸無水物の濃度は1重量%である。

## 【0011】比較例1

アルカンスルホン酸無水物を含有しない電解液として、炭酸エチレン（EC）23.1gと炭酸プロピレン（PC）21.2gを体積比5：5で混合した混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub> 5.7gを溶解させたものを用いる外は実施例1と同様にしてコイン型セルを作製した。

【0012】（サイクル特性）実施例1および比較例1で得たコイン型セルについて、0.613mAで放電終止電圧0.0Vまで放電した後、0.613mAで充電終止電圧1.0Vまで充電して、各電解液を用いたコイン型セルのサイクル特性を調べた。その結果を図2に示

## 4

す。図2には、各コイン型セルのサイクル特性を、縦軸に炭素材料1g当たりの容量である炭素電極容量（mAh/g）を、横軸にサイクル数（回）をとったグラフを示した。同図が示すように本発明電解液を用いたコイン型セルの炭素電極容量は、比較電解液を用いた場合と比べ、初期サイクルから大きい。

【0013】また、図3で示すように、本発明の電解液を用いたコイン型セルの20サイクルでの容量維持率

（実施例1：93%）は、アルカンスルホン酸無水物を含有しない電解液を用いた場合の同じサイクルでの容量維持率（比較例1：85%）と比較して大きい。このことから、電解液に含有されるアルカンスルホン酸無水物により、炭素電極表面にリチウムイオン透過性の高い皮膜が生成し、充放電時の電解液の分解による容量低下が抑制されることが理解される。

【0014】上記実施例では、アルカンスルホン酸無水物としてメタンスルホン酸無水物を用いた場合を例に説明したが、エタンスルホン酸無水物、プロパンスルホン酸無水物、ブタンスルホン酸無水物、ペンタンスルホン酸無水物、ヘキサンスルホン酸無水物などの他のアルカンスルホン酸無水物を用いた場合にも同様な優れたサイクル特性を示す電解液を得ることができる。

## 【0015】

【発明の効果】リチウム二次電池用電解液中に含まれるアルカンスルホン酸無水物が炭素電極の表面で反応し、リチウムイオン透過性の高い皮膜（保護膜）が形成され、電極表面における電解液の分解劣化が抑制される。そのため本発明の電解液を用いたコイン型セルは、充放電サイクルの進行と共に起きる容量劣化が小さいなど、優れた特有の効果を発現する。

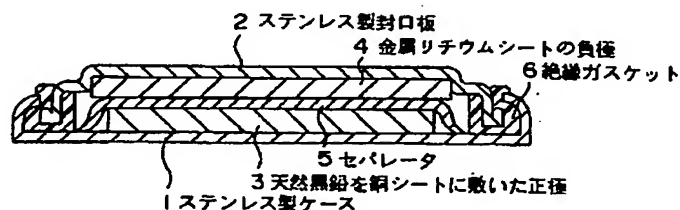
## 【図面の簡単な説明】

【図1】コイン型セルの断面図である。

【図2】コイン型セルのサイクル特性を示すグラフである。

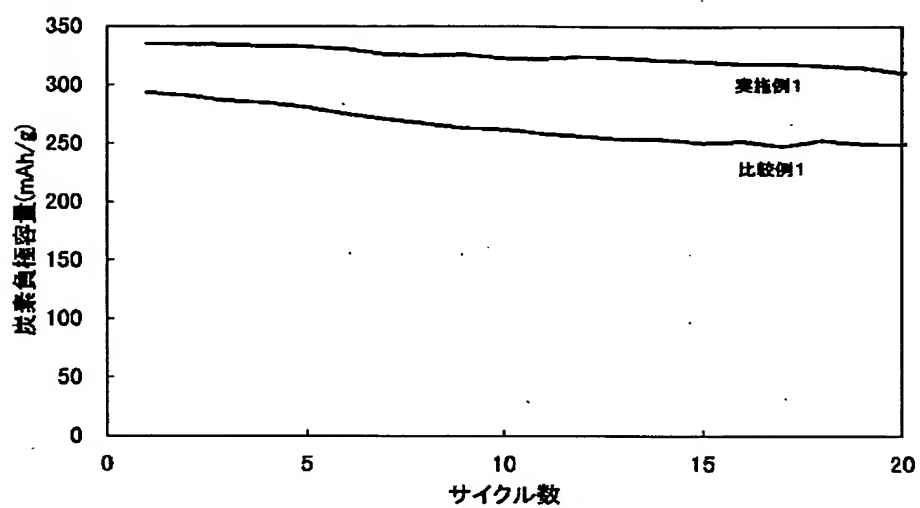
【図3】コイン型セルの容量維持率を示すグラフである。

【図1】



コイン型セル

【図2】



【図3】

